

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

24. Juli 2014 (24.07.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2014/111406 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 5/48 (2006.01) C07C 7/11 (2006.01)
C07C 7/00 (2006.01) C07C 7/05 (2006.01)
C07C 7/08 (2006.01) C07C 11/167 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/050668

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Januar 2014 (15.01.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
13151362.4 15. Januar 2013 (15.01.2013) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder: JOSCH, Jan Pablo; Hans-Geiger-Str. 50, 67434 Neustadt (DE). WECK, Alexander; Buttstädter Straße 9, 67251 Freinsheim (DE). GIESA, Sonja; Caroline-Herschel-Str. 4, 64293 Darmstadt (DE). BÜTEHORN, Steffen; Donnersbergstr. 16, 68163 Mannheim (DE). BALEGEDDE RAMACHANDRAN,

Ragavendra Prasad; Horst-Schork-Str. 48, 67069 Ludwigshafen (DE). BENFER, Regina; Akazienweg 23, 67122 Altrip (DE). WEBER, Markus; Ruppertsberger Str. 7, 67117 Limburgerhof (DE).

(74) Anwalt: BÜCHEL, Edwin; Isenbruck Bösl Hörschler LLP, Patentanwälte, EASTSITE ONE, Seckenheimer Landstraße 4, 68163 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

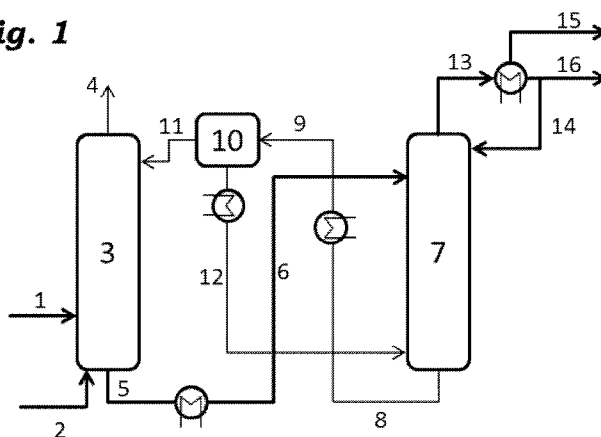
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF N-BUTENES TO BUTADIENE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR OXIDATIVEN DEHYDRIERUNG VON N-BUTENEN ZU BUTADIEN

Fig. 1



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing butadiene from n-butenens, consisting of the following steps: A) a feed gas flow (a) containing n-butenes is provided; B) the feed gas flow (a) containing n-butenes and an oxygen-containing gas is fed to at least one dehydrogenation area and is oxidatively dehydrogenated from n-butenes to form butadiene; a product gas flow (b) containing butadiene, unreacted n-butenes, water vapour, oxygen, low-boiling hydrocarbons, optionally carbon oxides and optionally inert gases is obtained; C) the product gas flow (b) is cooled and compressed in at least compression step; at least one condensate flow (c1) containing water and a gas flow (c2) containing butadiene, n-butenes, water vapour, oxygen, low-boiling hydrocarbons, optionally carbon oxides and optionally inert gases is obtained; D) non-condensable and low-boiling gas component parts containing oxygen, low-boiling hydrocarbons, optionally carbon oxides and optionally inert gases are separated from the gas flow (c2) by Da) absorbing C4-hydrocarbons containing butadiene and n-butenes in absorption means boiling at a high temperature, wherein an absorption agent flow charged with C4-hydrocarbons and the gas flow (d2) are obtained, Db) the oxygen is removed from the absorption agent flow charged with the C4-hydrocarbon by stripping with the inert gas, and Dc) the C₄ hydrocarbons are desorbed from the charged absorption

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2014/111406 A1



GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

agent flow and a C₄ -product gas flow (d1), which consists essentially of C₄-hydrocarbons and has less than 100ppm oxygen, is obtained. E) the C₄-product flow (d1) is separated by extractive distillation using a selected solvent for butadiene in a butadiene and the material flow (e1) containing the selective solvent and a material flow (e2) containing n-butenes; F) the butadiene and the material flow (e1) containing the selective solvent is distilled in a material flow (f1) consisting essentially of the selective solvent and a material flow (f2) containing a butadiene.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Butadien aus n-Butenen mit den Schritten: A) Bereitstellung eines n-Butene enthaltenden Einsatzgasstroms a; B) Einspeisung des n-Butene enthaltenden Einsatzgasstromes a und eines sauerstoffhaltigen Gases in mindestens eine Dehydrierzone und oxidative Dehydrierung von n-Butenen zu Butadien, wobei ein Produktgasstrom b enthaltend Butadien, nicht umgesetzte n-Butene, Wasserdampf, Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase erhalten wird; C) Abkühlung und Kompression des Produktgasstroms b in mindestens einer Kompressionsstufe, wobei mindestens ein Kondensatstrom c1 enthaltend Wasser und ein Gasstrom c2 enthaltend Butadien, n-Butene, Wasserdampf, Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase erhalten wird; D) Abtrennung von nicht kondensierbaren und leicht siedenden Gasbestandteilen umfassend Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase als Gasstrom d2 aus dem Gasstrom c2 durch Da) Absorption der C₄-Kohlenwasserstoffe umfassend Butadien und n- Butene in einem hochsiedenden Absorptionsmittel, wobei ein mit C₄-Kohlenwasserstoffen beladener Absorptionsmittelstrom und der Gasstrom d2 erhalten werden, Db) Entfernung von Sauerstoff aus dem mit C₄ -Kohlenwasserstoffen beladenen Absorptionsmittelstrom durch Strippung mit einem Inertgas, und Dc) Desorption der C₄ -Kohlenwasserstoffe aus dem beladenen Absorptionsmittelstrom, wobei ein C₄ -Produktgasstrom d1 erhalten wird, der im Wesentlichen aus C₄-Kohlenwasserstoffen besteht und weniger als 100 ppm Sauerstoff umfasst. E) Auftrennung des C₄-Produktstroms d1 durch Extraktivdestillation mit einem für Butadien selektiven Lösungsmittel in einen Butadien und das selektive Lösungsmittel enthaltenden Stoffstrom e1 und einen n-Butene enthalten- den Stoffstrom e2; F) Destillation des Butadien und das selektive Lösungsmittel enthaltenden Stoffstroms e1 in einen im Wesentlichen aus dem selektiven Lösungsmittel bestehenden Stoffstrom f1 und einen Butadien enthaltenden Stoffstrom f2.

Verfahren zur oxidativen Dehydrierung von n-Butenen zu Butadien

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur oxidativen Dehydrierung von n-Butenen zu Butadien.

Butadien ist eine bedeutende Grundchemikalie und wird beispielsweise zur Herstellung von Synthesekautschuken (Butadien-Homopolymere, Styrol-Butadien-Kautschuk oder Nitril-Kautschuk) oder zur Herstellung von thermoplastischen Terpolymeren (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere) eingesetzt. Butadien wird ferner zu Sulfolan, Chloropren und 1,4-Hexamethylendiamin (über 1,4-Dichlorbuten und Adipinsäuredinitril) umgesetzt. Durch Dimerisierung von Butadien kann ferner Vinylcyclohexen erzeugt werden, welches zu Styrol dehydriert werden kann.

Butadien kann durch thermische Spaltung (Steam-Cracken) gesättigter Kohlenwasserstoffe hergestellt werden, wobei üblicherweise von Naphtha als Rohstoff ausgegangen wird. Beim Steam-Cracken von Naphtha fällt ein Kohlenwasserstoff-Gemisch aus Methan, Ethan, Ethen, Acetylen, Propan, Propen, Propin, Allen, Butanen, Butenen, Butadien, Butinen, Methylallen, C₅-und höheren Kohlenwasserstoffen an.

Butadien kann auch durch oxidative Dehydrierung von n-Butenen (1-Buten und/oder 2-Buten) erhalten werden. Als Ausgangsgasgemisch für die oxidative Dehydrierung von n-Butenen zu Butadien kann jedes beliebige n-Butene enthaltende Gemisch benutzt werden. Beispielsweise kann eine Fraktion verwendet werden, die als Hauptbestandteil n-Butene (1-Buten und/oder 2-Buten) enthält und aus der C₄-Fraktion eines Naphtha-Crackers durch Abtrennen von Butadien und Isobuten erhalten wurde. Des Weiteren können auch Gasgemische als Ausgangsgas eingesetzt werden, die 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten oder deren Gemische umfassen und durch Dimerisierung von Ethylen erhalten wurden. Ferner können als Ausgangsgas n-Butene enthaltende Gasgemische eingesetzt werden, die durch katalytisches Wirbelschichtcracken (Fluid Catalytic Cracking, FCC) erhalten wurden.

n-Butene enthaltende Gasgemische, die als Ausgangsgas in der oxidativen Dehydrierung von n-Butenen zu Butadien eingesetzt werden, können auch durch nicht-oxidative Dehydrierung von n-Butan enthaltenden Gasgemischen hergestellt werden.

WO2005/063658 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Butadien aus n-Butan mit den Schritten

- a) Bereitstellung eines n-Butan enthaltenden Einsatzgasstroms a;
- b) Einspeisung des n-Butan enthaltenden Einsatzgasstroms a in mindestens eine erste Dehydrierzone und nicht-oxidative katalytische Dehydrierung von n-Butan, wobei ein Produktgasstrom b enthaltend n-Butan, 1-Buten, 2-Buten, Butadien, Wasserstoff, leichtsiedende Nebenbestandteile und gegebenenfalls Wasserdampf erhalten wird;
- c) Einspeisung des Produktgasstroms b der nicht-oxidativen katalytischen Dehydrierung und eines sauerstoffhaltigen Gases in mindestens eine zweite Dehydrierzone und oxidative Dehydrierung von 1-Buten und 2-Buten, wobei ein Produktgasstrom c enthaltend n-Butan, 2-Buten, Butadien, Wasserstoff, leichtsiedende Nebenbestandteile und Wasserdampf erhalten wird, welcher einen höheren Gehalt an Butadien als der Produktgasstrom b aufweist;
- d) Abtrennung von Wasserstoff, der leichtsiedenden Nebenbestandteile und von Wasserdampf, wobei ein C₄-Produktgasstrom d im Wesentlichen bestehend aus n-Butan, 2-Buten und Butadien erhalten wird;
- e) Trennung des C₄-Produktgasstroms d in einen im Wesentlichen aus n-Butan und 2-Buten bestehenden Rückführstrom e1 und einen im Wesentlichen aus Butadien bestehenden Strom e2 durch Extraktivdestillation und Rückführung des Stroms e1 in die erste Dehydrierzone.

Dieses Verfahren zeichnet sich durch eine besonders effektive Ausnutzung der Rohstoffe aus. So werden Verluste des Rohstoffs n-Butan durch Rückführung von nicht umgesetztem n-Butan in die Dehydrierung minimiert. Durch die Koppelung von nicht-oxidativer katalytischer Dehydrierung und oxidativer Dehydrierung wird eine hohe Butadien-Ausbeute erzielt. Das Verfahren ist im Vergleich zur Erzeugung von Butadien durch Cracken durch eine hohe Selektivität gekennzeichnet. Es fallen keine Koppelprodukte an. Es entfällt die aufwendige Abtrennung von Butadien aus dem Produktgasgemisch des Crackprozesses.

Der Rest-Sauerstoff kann sich insoweit als störend auswirken, als er in nachgelagerten Verfahrensschritten eine Butadienperoxid-Bildung hervorrufen kann und als Initiator für Polymerisationsreaktionen wirken kann. Diese Gefahr besteht insbesondere in Bereichen, in denen Butadien in hohen Konzentrationen und als Reinstoff vorliegt, da bekannt ist, dass unstabilisiertes 1,3-Butadien in Gegenwart von Sauerstoff gefährliche Butadienperoxide bilden kann. Diese Gefahr besteht in dem oben beschriebenen Prozess insbesondere in Schritt e), in dem Butadien von den restlichen C₄-Kohlenwasserstoffen getrennt wird. Diese Risiken wurden zum Beispiel von D. S. Ale-

xander (Industrial and Engineering Chemistry 1959, 51, 733 – 738) diskutiert. Diese Peroxide sind viskose Flüssigkeiten. Ihre Dichte ist höher als die von Butadien. Da sie außerdem nur schlecht in flüssigem 1,3-Butadien löslich sind, setzen sie sich auf den Böden von Lagerbehältern ab. Trotz ihrer relativ geringen chemischen Reaktivität sind die Peroxide sehr instabile Verbindungen, die sich bei Temperaturen zwischen 85 und 110 °C spontan zersetzen können. Eine besondere Gefahr besteht in der hohen Schlagempfindlichkeit der Peroxide, die mit der Brisanz eines Sprengstoffes explodieren. Die Gefahr der Polymerbildung ist insbesondere bei der destillativen Abtrennung von Butadien gegeben und kann dort zu Ablagerungen von Polymeren (Bildung von so genanntem "Popcorn") in den Kolonnen führen.

In WO2006/05969 ist ein Verfahren der oxidativen Dehydrierung beschrieben, bei dem eine Sauerstoffentfernung unmittelbar nach der oxidativen Dehydrierung durch eine katalytische Verbrennungsstufe durchgeführt wird. In der katalytischen Verbrennungsstufe wird der Sauerstoff mit in dieser Stufe zugesetztem Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt. Hierdurch wird eine Verringerung des Sauerstoffgehalts bis auf geringe Spuren erreicht. Nachteile der katalytischen Verbrennungsstufe sind der Verbrauch an Wasserstoff sowie Nebenreaktionen, bei der ein Teil des 1,3-Butadiens durch Sauerstoff verbrannt und durch Wasserstoff zu Buten und Butan hydriert wird.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren der oxidativen Dehydrierung von n-Butenen zu Butadien bereitzustellen, bei dem die Bildung von Butadien-Peroxiden aus Butadien bei der Aufarbeitung des Produktgasgemischs der oxidativen Dehydrierung wirksam verhindert wird.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Butadien aus n-Butenen mit den folgenden Schritten:

- A) Bereitstellung eines n-Butene enthaltenden Einsatzgasstroms a;
- B) Einspeisung des n-Butene enthaltenden Einsatzgasstromes a und eines sauerstoffhaltigen Gases in mindestens eine Dehydrierzone und oxidative Dehydrierung von n-Butenen zu Butadien, wobei ein Produktgasstrom b enthaltend Butadien, nicht umgesetzte n-Butene, Wasserdampf, Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase erhalten wird;
- C) Abkühlung und Kompression des Produktgasstroms b in mindestens einer Kompressionsstufe, wobei mindestens ein Kondensatstrom c1 enthaltend Wasser und ein Gasstrom c2 enthaltend Butadien, n-Butene, Wasserdampf, Sauerstoff, leicht siedende

Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase erhalten wird;

D) Abtrennung von nicht kondensierbaren und leicht siedenden Gasbestandteilen umfassend Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase als Gasstrom d2 aus dem Gasstrom c2 durch

Da) Absorption der C₄-Kohlenwasserstoffe umfassend Butadien und n-Butene in einem hochsiedenden Absorptionsmittel, wobei ein mit C₄-Kohlenwasserstoffen beladener Absorptionsmittelstrom und der Gasstrom d2 erhalten werden,

Db) Entfernung von Sauerstoff aus dem mit C₄-Kohlenwasserstoffen beladenen Absorptionsmittelstrom durch Strippung mit einem nicht kondensierbaren Gas, und

Dc) Desorption der C₄-Kohlenwasserstoffe aus dem beladenen Absorptionsmittelstrom, wobei ein C₄-Kohlenwasserstoffstrom d1 erhalten wird, der weniger als 100 ppm Sauerstoff umfasst;

E) Auftrennung des C₄-Produktstroms d1 durch Extraktivdestillation mit einem für Butadien selektiven Lösungsmittel in einen Butadien und das selektive Lösungsmittel enthaltenden Stoffstrom e1 und einen n-Butene enthaltenden Stoffstrom e2;

F) Destillation des Butadien und das selektive Lösungsmittel enthaltenden Stoffstroms e1 in einen im Wesentlichen aus dem selektiven Lösungsmittel bestehenden Stoffstrom f1 und einen Butadien enthaltenden Stoffstrom f2.

In einem Schritt A) wird ein n-Butene enthaltender Einsatzgasstrom a bereitgestellt.

Als Einsatzgasstrom a können reine n-Butene (1-Buten und/oder cis-/trans-2-Buten), aber auch Butene enthaltende Gasgemische eingesetzt werden. Ein solches Gasgemisch kann beispielsweise durch nicht-oxidative Dehydrierung von n-Butan erhalten werden. Es kann auch eine Fraktion eingesetzt werden, die als Hauptbestandteil n-Butene (1-Buten und cis-/trans-2-Buten) enthält und aus der C₄-Fraktion des Naphtha-Crackens durch Abtrennung von Butadien und iso-Buten erhalten wurde. Des Weiteren können auch Gasgemische als Ausgangsgas eingesetzt werden, die reines 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten oder Mischungen daraus umfassen, und die durch Dimerisierung von Ethylen erhalten wurden. Ferner können als Ausgangsgas n-Butene ent-

haltende Gasgemische eingesetzt werden, die durch katalytisches Wirbelschichtcracken (Fluid Catalytic Cracking, FCC) erhalten wurden.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das n-Butene enthaltende Ausgangsgasgemisch durch nicht-oxidative Dehydrierung von n-Butan erhalten. Durch die Kopplung einer nicht-oxidativen katalytischen Dehydrierung mit der oxidativen Dehydrierung der gebildeten n-Butene kann eine hohe Ausbeute an Butadien, bezogen auf eingesetztes n-Butan, erhalten werden. Bei der nicht-oxidativen katalytischen n-Butan-Dehydrierung wird ein Gasgemisch erhalten, das neben Butadien, 1-Buten, 2-Buten und nicht umgesetztem n-Butan Nebenbestandteile enthält. Übliche Nebenbestandteile sind Wasserstoff, Wasserdampf, Stickstoff, CO und CO₂, Methan, Ethan, Ethen, Propan und Propen. Die Zusammensetzung des die erste Dehydrierzone verlassenden Gasgemischs kann abhängig von der Fahrweise der Dehydrierung stark variieren. So weist bei Durchführung der Dehydrierung unter Einspeisung von Sauerstoff und zusätzlichem Wasserstoff das Produktgasgemisch einen vergleichsweise hohen Gehalt an Wasserdampf und Kohlenstoffoxiden auf. Bei Fahrweisen ohne Einspeisung von Sauerstoff weist das Produktgasgemisch der nicht-oxidativen Dehydrierung einen vergleichsweise hohen Gehalt an Wasserstoff auf.

In Schritt B) werden der n-Butene enthaltende Einsatzgasstrom a und ein sauerstoffhaltiges Gas in mindestens eine Dehydrierzone eingespeist und die in dem Gasgemisch enthaltenen Butene in Gegenwart eines Oxidehydrierungskatalysators oxidativ zu Butadien dehydriert.

Für die Oxidehydrierung geeignete Katalysatoren basieren im Allgemeinen auf einem Mo-Bi-O-haltigen Multimetalloxidsystem, das in der Regel zusätzlich Eisen enthält. Im Allgemeinen enthält das Katalysatorsystem noch weitere zusätzliche Komponenten, wie beispielsweise Kalium, Cäsium, Magnesium, Zirkon, Chrom, Nickel, Cobalt, Cadmium, Zinn, Blei, Germanium, Lanthan, Mangan, Wolfram, Phosphor, Cer, Aluminium oder Silizium. Auch eisenhaltige Ferrite wurden als Katalysatoren vorgeschlagen.

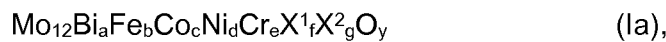
In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Multimetalloxid Cobalt und/oder Nickel. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Multimetalloxid Chrom. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Multimetalloxid Mangan.

Beispiele für Mo-Bi-Fe-O-haltige Multimetalloxide sind Mo-Bi-Fe-Cr-O- oder Mo-Bi-Fe-Zr-O-haltige Multimetalloxide. Bevorzugte Systeme sind beispielsweise beschrieben in US 4,547,615 (Mo₁₂BiFe_{0,1}Ni₈ZrCr₃K_{0,2}O_x und Mo₁₂BiFe_{0,1}Ni₈AlCr₃K_{0,2}O_x), US 4,424,141 (Mo₁₂BiFe₃Co_{4,5}Ni_{2,5}P_{0,5}K_{0,1}O_x + SiO₂), DE-A 25 30 959 (Mo₁₂BiFe₃Co_{4,5}Ni_{2,5}Cr_{0,5}K_{0,1}O_x,

$\text{Mo}_{13,75}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Ge}_{0,5}\text{K}_{0,8}\text{O}_x$, $\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Mn}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$ und $\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{La}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$, US 3,911,039 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Sn}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$), DE-A 25 30 959 und DE-A 24 47 825 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{W}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$).

Geeignete Multimetalloxide und deren Herstellung sind weiterhin beschrieben in US 4,423,281 ($\text{Mo}_{12}\text{BiNi}_8\text{Pb}_{0,5}\text{Cr}_3\text{K}_{0,2}\text{O}_x$ und $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_5\text{Ni}_7\text{Al}_3\text{Cr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{O}_x$), US 4,336,409 ($\text{Mo}_{12}\text{BiNi}_6\text{Cd}_2\text{Cr}_3\text{P}_{0,5}\text{O}_x$), DE-A 26 00 128 ($\text{Mo}_{12}\text{BiNi}_{0,5}\text{Cr}_3\text{P}_{0,5}\text{Mg}_{7,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x + \text{SiO}_2$) und DE-A 24 40 329 ($\text{Mo}_{12}\text{BiCo}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Cr}_3\text{P}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$).

Besonders bevorzugte katalytisch aktive, Molybdän und mindestens ein weiteres Metall enthaltende Multimetalloxide weisen die allgemeine Formel (Ia) auf:



mit

$\text{X}^1 = \text{Si, Mn und/oder Al,}$

$\text{X}^2 = \text{Li, Na, K, Cs und/oder Rb,}$

$0,2 \leq a \leq 1,$

$0,5 \leq b \leq 10,$

$0 \leq c \leq 10,$

$0 \leq d \leq 10,$

$2 \leq c + d \leq 10$

$0 \leq e \leq 2,$

$0 \leq f \leq 10$

$0 \leq g \leq 0,5$

$y =$ eine Zahl, die unter der Voraussetzung der Ladungsneutralität durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (Ia) bestimmt wird.

Bevorzugt sind Katalysatoren, deren katalytisch aktive Oxidmasse von den beiden Metallen Co und Ni nur Co aufweist ($d = 0$). Bevorzugte ist X^1 Si und/oder Mn und X^2 ist vorzugsweise K, Na und/oder Cs, besonders bevorzugt ist $\text{X}^2 = \text{K}$.

Das molekulare Sauerstoff enthaltende Gas enthält im Allgemeinen mehr als 10 Vol.-%, vorzugsweise mehr als 15 Vol.-% und noch mehr bevorzugt mehr als 20 Vol.-% molekulare Sauerstoff. Bevorzugt ist es Luft. Die Obergrenze für den Gehalt an molekularem Sauerstoff beträgt im Allgemeinen 50 Vol.-% oder weniger, vorzugsweise 30 Vol.-% oder weniger und noch mehr bevorzugt 25 Vol.-% oder weniger. Darüber hinaus können in dem molekulare Sauerstoff enthaltenden Gas beliebige Inertgase ent-

halten sein. Als mögliche Inertgase können Stickstoff, Argon, Neon, Helium, CO, CO₂ und Wasser genannt werden. Die Menge an Inertgasen beträgt für Stickstoff im Allgemeinen 90 Vol.-% oder weniger, vorzugsweise 85 Vol.-% oder weniger und noch mehr bevorzugt 80 Vol.-% oder weniger. Im Falle anderer Bestandteile als Stickstoff beträgt sie im Allgemeinen 10 Vol.-% oder weniger, vorzugsweise 1 Vol.-% oder weniger.

Zur Durchführung der oxidativen Dehydrierung bei Vollumsatz von n-Butenen ist ein Gasgemisch bevorzugt, welches ein molares Sauerstoff : n-Butene-Verhältnis von mindestens 0,5 aufweist. Bevorzugt wird bei einem Sauerstoff : n-Butene-Verhältnis von 0,55 bis 10 gearbeitet. Zur Einstellung dieses Wertes kann das Ausgangsstoffgas mit Sauerstoff oder einem sauerstoffhaltigen Gas, beispielsweise Luft, und gegebenenfalls zusätzlichem Inertgas oder Wasserdampf vermischt werden. Das erhaltene sauerstoffhaltige Gasgemisch wird dann der Oxidehydrierung zugeführt.

Die Reaktionstemperatur der Oxidehydrierung wird im Allgemeinen durch ein Wärmeaustauschmittel, welches sich um die Reaktionsrohre herum befindet, kontrolliert. Als solche flüssige Wärmeaustauschmittel kommen z. B. Schmelzen von Salzen wie Kaliumnitrat, Kaliumnitrit, Natriumnitrit und/oder Natriumnitrat sowie Schmelzen von Metallen wie Natrium, Quecksilber und Legierungen verschiedener Metalle in Betracht. Aber auch ionische Flüssigkeiten oder Wärmeträgeröle sind einsetzbar. Die Temperatur des Wärmeaustauschmittels liegt zwischen 220 bis 490 °C und bevorzugt zwischen 300 bis 450 °C und besonders bevorzugt zwischen 350 und 420 °C.

Auf Grund der Exothermie der ablaufenden Reaktionen kann die Temperatur in bestimmten Abschnitten des Reaktorinneren während der Reaktion höher liegen als diejenige des Wärmeaustauschmittels und es bildet sich ein so genannter Hotspot aus. Die Lage und Höhe des Hotspots ist durch die Reaktionsbedingungen festgelegt, aber sie kann auch durch das Verdünnungsverhältnis der Katalysatorschicht oder den Durchfluss an Mischgas reguliert werden. Die Differenz zwischen Hotspot-Temperatur und der Temperatur des Wärmeaustauschmittels liegt im Allgemeinen zwischen 1-150 °C, bevorzugt zwischen 10-100 °C und besonders bevorzugt zwischen 20-80 °C. Die Temperatur am Ende des Katalysatorbettes liegt im Allgemeinen zwischen 0-100 °C, vorzugsweise zwischen 0,1-50 °C, besonders bevorzugt zwischen 1-25 °C oberhalb der Temperatur des Wärmeaustauschmittels.

Die Oxidehydrierung kann in allen aus dem Stand der Technik bekannten Festbettreaktoren durchgeführt werden, wie beispielsweise im Hordenofen, im Festbettrohr- oder Rohrbündelreaktor oder im Plattenwärmetauscherreaktor. Ein Rohrbündelreaktor ist bevorzugt.

Vorzugsweise wird die oxidative Dehydrierung in Festbettrohrreaktoren oder Festbetrohrbündelreaktoren durchgeführt. Die Reaktionsrohre werden (ebenso wie die anderen Elemente des Rohrbündelreaktors) in der Regel aus Stahl gefertigt. Die Wanddicke der Reaktionsrohre beträgt typischerweise 1 bis 3 mm. Ihr Innendurchmesser liegt in der Regel (einheitlich) bei 10 bis 50 mm oder bei 15 bis 40 mm, häufig bei 20 bis 30 mm. Die im Rohrbündelreaktor untergebrachte Anzahl an Reaktionsrohren beläuft sich in der Regel wenigstens auf 1000, oder 3000, oder 5000, vorzugsweise auf wenigstens 10 000. Häufig beträgt die Anzahl der im Rohrbündelreaktor untergebrachten Reaktionsrohre 15 000 bis 30 000 bzw. bis 40 000 oder bis 50 000. Die Länge der Reaktionsrohre erstreckt sich im Normalfall auf wenige Meter, typisch ist eine Reaktionsrohrlänge im Bereich von 1 bis 8 m, häufig 2 bis 7 m, vielfach 2,5 bis 6 m.

Weiterhin kann die Katalysatorschicht, die im Reaktor eingerichtet ist, aus einer einzelnen Schicht oder aus 2 oder mehr Schichten bestehen. Diese Schichten können aus reinem Katalysator bestehen oder mit einem Material verdünnt sein, das nicht mit dem Ausgangsgas oder Komponenten aus dem Produktgas der Reaktion reagiert. Weiterhin können die Katalysatorschichten aus Vollmaterial oder geträgerten Schalenkatalysatoren bestehen.

Der die oxidative Dehydrierung verlassende Produktgasstrom enthält neben Butadien im Allgemeinen noch nicht umgesetztes 1-Buten und 2-Buten, Sauerstoff sowie Wasserdampf. Als Nebenbestandteile enthält er weiterhin im Allgemeinen Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Inertgase (hauptsächlich Stickstoff), leichtsiedende Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethan, Ethen, Propan und Propen, Butan und iso-Butan, gegebenenfalls Wasserstoff sowie gegebenenfalls sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe, sogenannte Oxygenate.

In Schritt C) wird der Produktgasstrom b abgekühlt und in mindestens einer Kompressionsstufe komprimiert, wobei mindestens ein Kondensatstrom c1 enthaltend Wasser und ein Gasstrom c2 enthaltend Butadien, n-Butene, Sauerstoff, Wasserdampf, leicht siedenden Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase erhalten wird.

Der Produktgasstrom am Reaktorausgang ist durch eine Temperatur nahe der Temperatur am Ende des Katalysatorbetts charakterisiert. Der Produktgasstrom wird dann auf eine Temperatur von 150 - 400 °C, bevorzugt 160 - 300 °C, besonders bevorzugt 170 - 250 °C gebracht. Es ist möglich, die Leitung, durch die der Produktgasstrom fließt, um die Temperatur im gewünschten Bereich zu halten, zu isolieren, jedoch ist ein Einsatz eines Wärmetauschers bevorzugt. Dieses Wärmetauschersystem ist beliebig, solange mit diesem System die Temperatur des Produktgases auf dem gewünschten Niveau

gehalten werden kann. Als Beispiel eines Wärmetauschers können Spiralwärmetauscher, Plattenwärmetauscher, Doppelrohrwärmetauscher, Multirohrwärmetauscher, Kessel-Spiralwärmetauscher, Kessel-Mantelwärmetauscher, Flüssigkeit-Flüssigkeit-Kontakt-Wärmetauscher, Luft-Wärmetauscher, Direktkontaktwärmetauscher sowie Rippenrohrwärmetauscher genannt werden. Da, während die Temperatur des Produktgases auf die gewünschte Temperatur eingestellt wird, ein Teil der hochsiedenden Nebenprodukte, die im Produktgas enthalten sind, ausfallen kann, sollte daher das Wärmetauschersystem vorzugsweise zwei oder mehr Wärmetauscher aufweisen. Falls dabei zwei oder mehr vorgesehene Wärmetauscher parallel angeordnet sind, und so eine verteilte Kühlung des gewonnenen Produktgases in den Wärmetauschern ermöglicht wird, nimmt die Menge an hochsiedenden Nebenprodukten, die sich in den Wärmetauschern ablagern, ab und so kann ihre Betriebsdauer verlängert werden. Als Alternative zu der oben genannten Methode können die zwei oder mehr vorgesehenen Wärmetauscher parallel angeordnet sein. Das Produktgas wird einem oder mehreren, nicht aber allen, Wärmetauschern zugeführt, welche nach einer gewissen Betriebsdauer von anderen Wärmetauschern abgelöst werden. Bei dieser Methode kann die Kühlung fortgesetzt werden, ein Teil der Reaktionswärme zurückgewonnen und parallel dazu können die in einem der Wärmetauscher abgelagerten hochsiedenden Nebenprodukte entfernt werden. Als ein oben genanntes organisches Lösungsmittel kann ein Lösungsmittel, solange es in der Lage ist, die hochsiedenden Nebenprodukte aufzulösen, uneingeschränkt verwendet werden, und als Beispiele dazu können ein aromatisches Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie z. B. Toluol, Xylen etc. sowie ein alkalisches wässriges Lösungsmittel, wie z. B. die wässrige Lösung von Natriumhydroxid, verwendet werden.

Anschließend können aus dem Produktgasstrom b durch Abkühlung ein Großteil der hochsiedenden NebenkompONENTEN und des Wassers abgetrennt werden. Diese Abkühlung und Abtrennung erfolgt dabei vorzugsweise in einem Quench. Dieser Quench kann aus einer oder mehreren Stufen bestehen. Vorzugsweise wird ein Verfahren eingesetzt, bei dem der Produktgasstrom b direkt mit dem Kühlmedium in Kontakt gebracht und dadurch gekühlt wird. Als Kühlmedium wird vorzugsweise Wasser oder eine alkalische wässrige Lösung verwendet.

Bevorzugt ist ein zweistufiger Quench. Die Kühlungstemperatur des Produktgases unterscheidet sich je nach Art der Temperatur des aus dem Rektorauslass erhaltenen Produktgases und des Kühlmediums. Im Allgemeinen kann das Produktgas je nach Vorliegen und Temperaturniveau eines Wärmetauschers vor dem Quencheingang eine Temperatur von 100-440 °C, bevorzugt 140-300 °C, insbesondere bevorzugt 170-240 °C erreichen. Der Produktgaseinlass in den Quench muss so ausgelegt sein, dass ein Verstopfen durch Ablagerungen am und direkt vor dem Gaseinlass minimiert oder ver-

hindert wird. Das Produktgas wird in der 1. Quenchstufe mit dem Kühlmedium in Kontakt gebracht. Hierbei kann das Kühlmedium durch eine Düse eingebracht werden, um eine möglichst effiziente Durchmischung mit dem Produktgas zu erreichen. Zum gleichen Zweck können in der Quenchstufe Einbauten, wie zum Beispiel weitere Düsen, eingebracht werden, durch die das Produktgas und das Kühlmedium gemeinsam passieren müssen. Der Kühlmittleinlass in den Quench muss so ausgelegt sein, dass ein Verstopfen durch Ablagerungen im Bereich des Kühlmittleinlasses minimiert oder verhindert wird.

Im Allgemeinen wird das Produktgas in der ersten Quenchstufe auf 5–180 °C, vorzugsweise auf 30–130 °C und noch mehr bevorzugt auf 60–90 °C gekühlt. Die Temperatur des Kühlmittelmediums am Einlass kann im Allgemeinen 25–200 °C, bevorzugt 40–120 °C, insbesondere bevorzugt 50–90 °C betragen. Der Druck in der ersten Quenchstufe ist nicht besonders eingeschränkt, beträgt aber im Allgemeinen 0,01–4 bar (ü), bevorzugt 0.1–2 bar (ü) und besonders bevorzugt 0.2–1 bar (ü). Wenn viel hochsiedende Nebenprodukte im Produktgas vorhanden sind, kommt es leicht zu Polymerisation unter den hochsiedenden Nebenprodukten oder zu Ablagerungen von festen Nebenprodukten, die durch hochsiedende Nebenprodukte in diesem Arbeitsschritt verursacht werden. Das im Kühlturm eingesetzte Kühlmedium wird häufig zirkulierend eingesetzt, sodass es zu Blockaden durch feste Niederschläge kommen kann, wenn die Herstellung von konjugierten Dienen kontinuierlich fortgesetzt wird. Der Kreislaufstrom des Kühlmediums in Liter pro Stunde bezogen auf den Massenstrom an Butadien in Gramm pro Stunde kann im Allgemeinen 0.0001–5 l/g, bevorzugt 0.001–1 l/g und besonders bevorzugt 0.002–0.2 l/g betragen.

Das Einlösen von Nebenprodukten der ODH-Reaktion, zum Beispiel von Essigsäure, MSA, etc. in ein Kühlmedium wie zum Beispiel Wasser gelingt bei erhöhtem pH-Wert besser als bei niedrigem pH-Wert. Da das Einlösen von Nebenprodukten wie den oben genannten pH-Wert von zum Beispiel Wasser erniedrigt, kann der pH-Wert durch Zugabe eines alkalischen Mediums konstant gehalten oder erhöht werden. Im Allgemeinen wird der pH-Wert im Sumpf der ersten Quenchstufe zwischen 2–14, bevorzugt zwischen 3–13, besonders bevorzugt zwischen 4–12 gehalten. Je saurer der Wert, desto weniger alkalisches Medium muss zugeführt werden. Je basischer, desto besser gelingt die Einlösung einiger Nebenprodukte. Jedoch führen sehr hohe pH-Werte zum Einlösen von Nebenprodukten wie CO₂ und damit zu einem sehr hohen Verbrauch des alkalischen Mediums. Die Temperatur des Kühlmediums im Sumpf kann im Allgemeinen 27–210 °C, bevorzugt 45–130 °C, insbesondere bevorzugt 55–95 °C betragen. Da die Beladung des Kühlmediums mit Nebenkomponenten im Laufe der Zeit zunimmt, kann ein Teil des beladenen Kühlmediums aus dem Umlauf abgezogen werden und die Umlaufmenge durch Zugabe von unbeladenem Kühlmedium konstant gehalten

werden. Das Verhältnis von Ablaufmenge und Zugabemenge hängt von der Dampfbeladung des Produktgases und der Produktgastemperatur am Ende der ersten Quenchstufe ab. Wenn das Kühlmedium Wasser ist, ist die Zugabemenge in der ersten Quenchstufe im Allgemeinen geringer als die Ablaufmenge.

Der abgekühlte und an Nebenkomponenten abgereicherte Produktgasstrom kann nun einer zweiten Quenchstufe zugeführt werden. In dieser kann er nun erneut mit einem Kühlmedium in Kontakt gebracht werden.

Im Allgemeinen wird das Produktgas bis zum Gasausgang der zweiten Quenchstufe auf 5 bis 100 °C, vorzugsweise auf 15–85 °C und noch mehr bevorzugt auf 30–70 °C gekühlt. Das Kühlmittel kann im Gegenstrom zum Produktgas zugeführt werden. In diesem Fall kann die Temperatur des Kühlmittelmediums am Kühlmittelinlass 5–100 °C, bevorzugt 15–85 °C, insbesondere bevorzugt 30–70 °C betragen. Der Druck in der zweiten Quenchstufe ist nicht besonders eingeschränkt, beträgt aber im Allgemeinen 0,01–4 bar (ü), bevorzugt 0,1–2 bar (ü) und besonders bevorzugt 0,2–1 bar (ü). Das im Kühlturm eingesetzte Kühlmedium wird häufig zirkulierend eingesetzt, so dass es zu Blockaden durch feste Niederschläge kommen kann, wenn die Herstellung von konjugierten Dienen kontinuierlich fortgesetzt wird. Der Kreislaufstrom des Kühlmediums in Liter pro Stunde, bezogen auf den Massenstrom an Butadien in Gramm pro Stunde, kann im Allgemeinen 0,0001–5 l/g, bevorzugt 0,001–1 l/g und besonders bevorzugt 0,002–0,2 l/g betragen.

Das Einlösen von Nebenprodukten der ODH-Reaktion, zum Beispiel von Essigsäure, MSA, etc. in einem Kühlmedium wie zum Beispiel Wasser gelingt bei erhöhtem pH-Wert besser als bei niedrigem pH-Wert. Da das Einlösen von Nebenprodukten wie den oben genannten pH-Wert von zum Beispiel Wasser erniedrigt, kann der pH-Wert durch Zugabe eines alkalischen Mediums konstant gehalten oder erhöht werden. Im Allgemeinen wird der pH-Wert im Sumpf der zweiten Quenchstufe zwischen 1–14, bevorzugt zwischen 2–12, besonders bevorzugt zwischen 3–11 gehalten. Je saurer der Wert, desto weniger alkalisches Medium muss zugeführt werden. Je basischer, desto besser gelingt die Einlösung einiger Nebenprodukte. Jedoch führen sehr hohe pH-Werte zum Einlösen von Nebenprodukten wie CO₂ und damit zu einem sehr hohen Verbrauch des alkalischen Mediums. Die Temperatur des Kühlmediums im Sumpf kann im Allgemeinen 20–210 °C, bevorzugt 35–120 °C, insbesondere bevorzugt 45–85 °C betragen. Da die Beladung des Kühlmediums mit Nebenkomponenten im Laufe der Zeit zunimmt, kann ein Teil des beladenen Kühlmediums aus dem Umlauf abgezogen werden und die Umlaufmenge durch Zugabe von unbeladenem Kühlmedium konstant gehalten werden. Das Verhältnis von Ablaufmenge und Zugabemenge hängt von der Dampfbeladung des Produktgases und der Produktgastemperatur am Ende der zweiten

Quenchstufe ab. Wenn das Kühlmedium Wasser ist, ist die Zugabemenge in der zweiten Quenchstufe im Allgemeinen größer als die Ablaufmenge.

Um einen möglichst guten Kontakt von Produktgas und Kühlmedium zu erreichen, können Einbauten in der zweiten Quenchstufe vorhanden sein. Solche Einbauten umfassen zum Beispiel Glocken-, Zentrifugal- und/oder Siebböden, Kolonnen mit strukturierten Packungen, z. B. Blechpackungen mit einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 1000 m²/m³ wie Mellapak® 250 Y, und Füllkörperkolonnen.

Die Umläufe der beiden Quenchstufen können sowohl voneinander getrennt als auch miteinander verbunden sein. Die gewünschte Temperatur der Umlaufströme kann über geeignete Wärmetauscher eingestellt werden.

Um den Mitriß von flüssigen Bestandteilen aus dem Quench in die Abgasleitung zu minimieren, können geeignete bauliche Maßnahmen, wie zum Beispiel der Einbau eines Demisters, getroffen werden. Weiterhin können hochsiedende Substanzen, welche im Quench nicht vom Produktgas abgetrennt werden, durch weitere bauliche Maßnahmen, wie beispielsweise Gaswäschen, aus dem Produktgas entfernt werden. Es wird ein Gasstrom erhalten, in welchem n-Butan, 1-Buten, 2-Butene, Butadien, gegebenenfalls Sauerstoff, Wasserstoff, Wasserdampf, in geringen Mengen Methan, Ethan, Ethen, Propan und Propen, iso-Butan, Kohlenstoffoxide und Inertgase verbleibt. Weiterhin können in diesem Produktgasstrom Spuren von hochsiedenden Komponenten verbleiben, welche im Quench nicht quantitativ abgetrennt wurden.

Anschließend wird in Schritt C) der Produktgasstrom b aus dem Quench in mindestens einer Kompressionsstufe komprimiert und nachfolgend weiter abgekühlt, wobei mindestens ein Kondensatstrom c1 enthaltend Wasser auskondensiert und ein Gasstrom c2 enthaltend Butadien, 1-Buten, 2-Butene, Sauerstoff, Wasserdampf, gegebenenfalls leichtsiedende Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethan, Ethen, Propan und Propen, Butan und iso-Butan, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase verbleibt.

Die Kompression kann ein- oder mehrstufig erfolgen. Im Allgemeinen wird insgesamt von einem Druck im Bereich von 1,0 bis 4,0 bar (absolut) auf einen Druck im Bereich von 3,5 bis 20 bar (absolut) komprimiert. Nach jeder Kompressionsstufe folgt eine Abkühlstufe, in der der Gasstrom auf eine Temperatur im Bereich von 15 bis 60 °C abgekühlt wird. Der Kondensatstrom kann somit bei mehrstufiger Kompression auch mehrere Ströme umfassen. Der Kondensatstrom besteht im Allgemeinen zu mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% aus Wasser und enthält daneben

in geringem Umfang Leichtsieder, C₄-Kohlenwasserstoffe, Oxygenate und Kohlenstoffoxide.

Der Butadien, n-Butene, Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe (Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen, n-Butan, iso-Butan), gegebenenfalls Wasserdampf, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide sowie gegebenenfalls Inertgase enthaltende Gasstrom c₂ wird als Ausgangsstrom der weiteren Aufbereitung zugeführt.

In einem Schritt D) werden nicht kondensierbare und leicht siedende Gasbestandteile, umfassend Sauerstoff, leicht siedenden Kohlenwasserstoffe (Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen), Kohlenstoffoxide und Inertgase als Gasstrom d₂ aus dem Gasstrom c₂ durch Absorption der C₄-Kohlenwasserstoffe in einem hochsiedenden Absorptionsmittel und nachfolgender Desorption der C₄-Kohlenwasserstoffe abgetrennt durch

- Da) Absorption der C₄-Kohlenwasserstoffe umfassend Butadien und n-Butene in einem hochsiedenden Absorptionsmittel, wobei ein mit C₄-Kohlenwasserstoffen beladener Absorptionsmittelstrom und der Gasstrom d₂ erhalten werden,
- Db) Entfernung von Sauerstoff aus dem mit C₄-Kohlenwasserstoffen beladenen Absorptionsmittelstrom durch Strippung mit einem Inertgas, und
- Dc) Desorption der C₄-Kohlenwasserstoffe aus dem beladenen Absorptionsmittelstrom, wobei ein C₄-Produktgasstrom d₁ erhalten wird, der im Wesentlichen aus C₄-Kohlenwasserstoffen besteht und weniger als 100 ppm Sauerstoff umfasst.

Bevorzugt enthält der C₄-Produktgasstrom weniger als 50 ppm, besonders bevorzugt weniger als 20 ppm und insbesondere bevorzugt weniger als 10 ppm Sauerstoff.

Dazu wird in der Absorptionsstufe Da) der Produktgasstrom nach der Wasserabtrennung erhaltene Gasstrom c₂ mit einem inerten Absorptionsmittel in Kontakt gebracht und werden die C₄-Kohlenwasserstoffe in dem inerten Absorptionsmittel absorbiert, wobei ein mit C₄-Kohlenwasserstoffen beladenes Absorptionsmittel und ein die übrigen Gasbestandteile enthaltendes Abgas erhalten werden. In einer Desorptionsstufe werden die C₄-Kohlenwasserstoffe aus dem hochsiedenden Absorptionsmittel wieder freigesetzt.

Die Absorptionsstufe kann in jeder beliebigen, dem Fachmann bekannten geeigneten Absorptionskolonne durchgeführt werden. Die Absorption kann durch einfaches Durchleiten des Produktgasstroms durch das Absorptionsmittel erfolgen. Sie kann aber auch

in Kolonnen oder in Rotationsabsorbern erfolgen. Dabei kann im Gleichstrom, Gegenstrom oder Kreuzstrom gearbeitet werden. Bevorzugt wird die Absorption im Gegenstrom durchgeführt. Geeignete Absorptionskolonnen sind z. B. Bodenkolonnen mit Glocken-, Zentrifugal- und/oder Siebboden, Kolonnen mit strukturierten Packungen, z. B. Blechpackungen mit einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 1000 m²/m³ wie Mellapak® 250 Y, und Füllkörperkolonnen. Es kommen aber auch Riesel- und Sprüh-türme, Graphitblockabsorber, Oberflächenabsorber wie Dickschicht und Dünnschichtabsorber sowie Rotationskolonnen, Tellerwäscher, Kreuzschleierwäscher und Rotationswäscher in Betracht.

In einer Ausführungsform wird einer Absorptionskolonne im unteren Bereich der Butadien, n-Butene und die leichtsiedenden und nicht kondensierbaren Gasbestandteile enthaltende Gasstrom c2 zugeführt. Im oberen Bereich der Absorptionskolonne wird das hochsiedende Absorptionsmittel aufgegeben.

In der Absorptionsstufe eingesetzte inerte Absorptionsmittel sind im Allgemeinen hochsiedende unpolare Lösungsmittel, in denen das abzutrennende C₄-Kohlenwasserstoff-Gemisch eine deutlich höhere Löslichkeit als die übrigen abzutrennenden Gasbestandteile aufweist. Geeignete Absorptionsmittel sind vergleichsweise unpolare organische Lösungsmittel, beispielsweise aliphatische C₆- bis C₁₈-Alkane, oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie die Mittelölfraktionen aus der Paraffindestillation, Toluol oder Ether mit sperrigen Gruppen, oder Gemische dieser Lösungsmittel, wobei diesen ein polares Lösungsmittel wie 1,2-Dimethylphthalat zugesetzt sein kann. Geeignete Absorptionsmittel sind weiterhin Ester der Benzoesäure und Phthalsäure mit geradkettigen C₁-C₈-Alkanolen, sowie sogenannte Wärmeträgeröle, wie Biphenyl und Diphenylether, deren Chlorderivate sowie Triarylalkene. Ein geeignetes Absorptionsmittel ist ein Gemisch aus Biphenyl und Diphenylether, bevorzugt in der azeotropen Zusammensetzung, beispielsweise das im Handel erhältliche Diphyl®. Häufig enthält dieses Lösungsmittelgemisch Dimethylphthalat in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%.

Bevorzugte Absorptionsmittel sind Octane, Nonane, Decane, Undecane, Dodecane, Tridecane, Tetradecane, Pentadecane, Hexadecane, Heptadecane und Octadecane oder aus Raffinerieströmen gewonnene Fraktionen, die als Hauptkomponenten die genannten linearen Alkane enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Lösungsmittel für die Absorption ein Alkangemisch wie Tetradekan (technischer C14-C17 Schnitt) eingesetzt.

Am Kopf der Absorptionskolonne wird ein Abgasstrom abgezogen, der im Wesentlichen Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe (Methan, Ethan, Ethen, Propan,

Propen), gegebenenfalls C₄-Kohlenwasserstoffe (Butan, Butene, Butadien), gegebenenfalls Inertgase, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls noch Wasserdampf enthält. Dieser Stoffstrom kann teilweise dem ODH-Reaktor zugeführt werden. Damit lässt sich zum Beispiel der Eintrittsstrom des ODH-Reaktors auf den gewünschten C₄-Kohlenwasserstoffgehalt einstellen.

Am Sumpf der Absorptionskolonne werden in einer weiteren Kolonne durch die Spülung mit einem Gas Reste von im Absorptionsmittel gelöstem Sauerstoff ausgetragen. Der verbleibende Sauerstoffanteil soll so klein sein, dass der die Desorptionskolonne verlassende und Butan, Buten sowie Butadien enthaltende Strom d1 nur noch maximal 100 ppm Sauerstoff enthält.

Das Ausstrippen des Sauerstoffs kann in jeder beliebigen, dem Fachmann bekannten geeigneten Kolonne durchgeführt werden. Das Strippen kann durch einfaches Durchleiten von nicht kondensierbaren Gasen, bevorzugt einem Inertgas wie Stickstoff, durch die beladene Absorptionslösung erfolgen. Mit ausgestripptes C₄ wird zurück in die Absorptionslösung gewaschen, indem der Gasstrom durch die Absorptionskolonne zurück geleitet wird. Das kann in einer bevorzugten Ausführungsform durch direkte Montage der Stripperkolonne unterhalb der Absorberkolonne erfolgen. Da der Druck im Stripperkolonnenteil und Absorptionskolonnenteil erfindungsgemäß gleich ist, kann diese direkte Kopplung erfolgen. Geeignete Stripperkolonnen sind z. B. Bodenkolonnen mit Glocken-, Zentrifugal- und/oder Siebboden, Kolonnen mit strukturierten Packungen, z. B. Blechpackungen mit einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 1000 m²/m³ wie Mellapak® 250 Y, und Füllkörperkolonnen. Es kommen aber auch Riesel- und Sprühtürme sowie Rotationskolonnen, Tellerwäscher, Kreuzschleierwäscher und Rotationswäscher in Betracht. Geeignete Gase sind zum Beispiel Stickstoff oder Methan.

Der mit C₄-Kohlenwasserstoffen beladene Absorptionsmittelstrom wird anschließend in eine Desorptionskolonne geleitet. In einer Verfahrensvariante wird der Desorptionsschritt Dc) durch Entspannung und/oder Erhitzen des beladenen Absorptionsmittels durchgeführt. Bevorzugte Verfahrensvariante ist die Zugabe von Stripddampf und/oder die Zufuhr von Frischdampf im Sumpf der Desorptionskolonne. Das von C₄-Kohlenwasserstoffen abgereicherte Absorptionsmittel kann als Gemisch gemeinsam mit dem kondensierten Wasserdampf einer Phasentrennung zugeführt werden.

Bevorzugt enthält das Absorptionsmittel nach dem Strippen mit Wasserdampf 70 bis 100 Gew.-% hochsiedendes Lösungsmittel und 0 bis 30 Gew.-% Wasser, besonders bevorzugt 80 bis 100 Gew.-% hochsiedendes Lösungsmittel und 0 bis 20 Gew.-% Wasser, insbesondere 85 bis 95 Gew.-% hochsiedendes Lösungsmittel und 5 bis 15

Gew.-% Wasser. Das in der Desorptionsstufe regenerierte Absorptionsmittel wird in die Absorptionsstufe zurückgeführt.

Der im Wesentlichen aus n-Butan, n-Butenen und Butadien bestehende C₄-Produktgasstrom d1 enthält im Allgemeinen 20 bis 80 Vol.-% Butadien, 0 bis 80 Vol.-% n-Butan, 0 bis 10 Vol.-% 1-Buten und 0 bis 50 Vol.-% 2-Butene, wobei die Gesamtmenge 100 Vol.-% ergibt. Weiterhin können geringe Mengen an Iso-Butan enthalten sein.

Der C₄-Produktstrom d1 wird anschließend durch Extraktivdestillation mit einem für Butadien selektiven Lösungsmittel in einen Butadien und das selektive Lösungsmittel enthaltenden Stoffstrom e1 und einen n-Butene enthaltenden Stoffstrom e2 aufgetrennt.

Der im Wesentlichen aus n-Butan und 2-Buten bestehende Strom f2 kann ganz oder teilweise dem C₄-Feed des ODH-Reaktors zugeführt werden. Da die Buten-Isomere dieses Rückführstroms im Wesentlichen aus 2-Butenen bestehen, und 2-Butene im Allgemeinen langsamer zu Butadien oxidativ dehydriert werden als 1-Buten, kann dieser Rückführstrom vor der Zuführung in den ODH-Reaktor katalytisch isomerisiert werden. Dadurch kann die Isomerenverteilung entsprechend der im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegenden Isomerenverteilung eingestellt werden.

Die Extraktivdestillation kann beispielsweise, wie in „Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie“, Band 34 (8), Seiten 343 bis 346 oder „Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie“, Band 9, 4. Auflage 1975, Seiten 1 bis 18 beschrieben, durchgeführt werden. Hierzu wird der C₄-Produktgasstrom mit einem Extraktionsmittel, vorzugsweise einem N-Methylpyrrolidon (NMP)/Wasser-Gemisch, in einer Extraktionszone in Kontakt gebracht. Die Extraktionszone ist im Allgemeinen in Form einer Waschkolonne ausgeführt, welche Böden, Füllkörper oder Packungen als Einbauten enthält. Diese weist im Allgemeinen 30 bis 70 theoretische Trennstufen auf, damit eine hinreichend gute Trennwirkung erzielt wird. Vorzugsweise weist die Waschkolonne im Kolonnenkopf eine Rückwaschzone auf. Diese Rückwaschzone dient zur Rückgewinnung des in der Gasphase enthaltenen Extraktionsmittels mit Hilfe eines flüssigen Kohlenwasserstoffrücklaufs, wozu die Kopffraktion zuvor kondensiert wird. Das Massenverhältnis Extraktionsmittel zu C₄-Produktgasstrom im Zulauf der Extraktionszone beträgt im Allgemeinen 10 : 1 bis 20 : 1. Die Extraktivdestillation wird vorzugsweise bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 100 bis 250 °C, insbesondere bei einer Temperatur im Bereich von 110 bis 210 °C, einer Kopftemperatur im Bereich von 10 bis 100 °C, insbesondere im Bereich von 20 bis 70 °C und einem Druck im Bereich von 1 bis 15 bar, insbesondere

re im Bereich von 3 bis 8 bar betrieben. Die Extraktivdestillationskolonne weist vorzugsweise 5 bis 70 theoretische Trennstufen auf.

Geeignete Extraktionsmittel sind Butyrolacton, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Methoxypropionitril, Ketone wie Aceton, Furfural, N-alkylsubstituierte niedere aliphatische Säureamide wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dimethylacetamid, Diethylacetamid, N-Formylmorpholin, N-alkylsubstituierte zyklische Säureamide (Lactame) wie N-Alkylpyrrolidone, insbesondere N-Methylpyrrolidon (NMP). Im Allgemeinen werden alkylsubstituierte niedere aliphatische Säureamide oder N-alkylsubstituierte zyklische Säureamide verwendet. Besonders vorteilhaft sind Dimethylformamid, Acetonitril, Furfural und insbesondere NMP.

Es können jedoch auch Mischungen dieser Extraktionsmittel untereinander, z.B. von NMP und Acetonitril, Mischungen dieser Extraktionsmittel mit Co-Lösungsmitteln und/oder tert.-Butylether, z.B. Methyl-tert.-butylether, Ethyl-tert.-butylether, Propyl-tert.-butylether, n- oder iso-Butyl-tert.-butylether eingesetzt werden. Besonders geeignet ist NMP, bevorzugt in wässriger Lösung, vorzugsweise mit 0 bis 20 Gew.-% Wasser, besonders bevorzugt mit 7 bis 10 Gew.-% Wasser, insbesondere mit 8,3 Gew.-% Wasser.

Der Kopfproduktstrom der Extraktivdestillationskolonne enthält im Wesentlichen Butan und Butene und in geringen Mengen Butadien und wird gasförmig oder flüssig abgezogen. Im Allgemeinen enthält der im Wesentlichen aus n-Butan und 2-Buten bestehende Strom 50 bis 100 Vol-% n-Butan, 0 bis 50 Vol-% 2-Buten und 0 bis 3 Vol-% weitere Bestandteile wie iso-Butan, Isobuten, Propan, Propen und C₅⁺-Kohlenwasserstoffe.

In einem Schritt F) wird der Butadien und das selektive Lösungsmittel enthaltende Stoffstrom e1 in einen im Wesentlichen aus dem selektiven Lösungsmittel bestehenden Stoffstrom f1 und einen Butadien enthaltenden Stoffstrom f2 *destillativ* aufgetrennt.

Der am Sumpf der Extraktivdestillationskolonne gewonnene Stoffstrom e1 enthält im Allgemeinen das Extraktionsmittel, Wasser, Butadien und in geringen Anteilen Butene und Butan und wird einer *Destillationskolonne* zugeführt. In dieser kann über Kopf Butadien gewonnen werden. Am Sumpf der Destillationskolonne fällt ein Extraktionsmittel und gegebenenfalls Wasser enthaltender Stoffstrom an, wobei die Zusammensetzung des Extraktionsmittel und Wasser enthaltenden Stoffstroms der Zusammensetzung entspricht, wie sie der Extraktion zugegeben wird. Der Extraktionsmittel und Wasser enthaltende Stoffstrom wird bevorzugt in die Extraktivdestillation zurückgeleitet.

In einer Variante wird in der Destillationskolonne ein Butadien und das Extraktionsmittel enthaltender Seitenabzugsstrom gewonnen und in eine Desorptionszone überführt. Die Desorptionszone kann beispielsweise in Form einer Waschkolonne ausgeführt sein, die 2 bis 30, bevorzugt 5 bis 20 theoretische Stufen und gegebenenfalls eine Rückwaschzone mit beispielsweise 4 theoretischen Stufen aufweist. Diese Rückwaschzone dient zur Rückgewinnung des in der Gasphase enthaltenen Extraktionsmittels mit Hilfe eines flüssigen Kohlenwasserstoffrücklaufs, wozu die Kopffraktion aus Butadien zuvor kondensiert wird. Als Einbauten sind Packungen, Böden oder Füllkörper vorgesehen. Die Destillation wird vorzugsweise bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 100 bis 300 °C, insbesondere im Bereich von 150 bis 200 °C und einer Kopftemperatur im Bereich von 0 bis 70 °C, insbesondere im Bereich von 10 bis 50 °C durchgeführt. Der Druck in der Destillationskolonne liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 1 bis 10 bar. Im Allgemeinen herrschen in der Desorptionszone gegenüber der Extraktionszone ein verminderter Druck und/oder eine erhöhte Temperatur.

Der am Kolonnenkopf gewonnene Wertproduktstrom enthält im Allgemeinen 90 bis 100 Vol.-% Butadien, 0 bis 10 Vol.-% 2-Buten und 0 bis 10 Vol.-% n-Butan und iso-Butan. Zur weiteren Aufreinigung des Butadiens kann eine weitere Destillation nach dem Stand der Technik durchgeführt werden.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Beispiel 1:

Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in Figur 1 dargestellt. Darin bedeuten die Bezeichnungen:

- 1: Prozessgasstrom mit O₂, N₂, C₄-Kohlenwasserstoffe, CO, CO₂, H₂O
- 2: Strippmedium, nichtkondensierbares Gas
- 5: mit C₄-Kohlenwasserstoffen beladene Absorptionslösung, kühl
- 4: Abgasstrom mit O₂, N₂, CO, CO₂
- 6: mit C₄-Kohlenwasserstoffen beladene Absorptionslösung, erwärmt
- 8: unbeladene Absorptionslösung mit H₂O
- 11: unbeladene Absorptionslösung
- 12: unbeladenes Wasser
- 13: C₄-Kohlenwasserstoffstrom, gasförmig
- 14: C₄-Kohlenwasserstoffstrom, flüssiger Rücklauf

15: gasförmiger C₄-Kohlenwasserstoffstrom zur Extraktivdestillation, enthält noch Inertgase

16: kondensierter C₄-Kohlenwasserstoffstrom zur Extraktivdestillation

Das den Kompressor verlassende Prozessgasgemisch tritt mit 40°C und der in Tabelle 1 gezeigten Zusammensetzung als Strom 1 auf der 30. Stufe der 60 Stufen umfassenden Absorptionskolonne in diese ein. Der Kopfdruck der Kolonne beträgt 10 bar absolut und hat Glockenböden.

Tabelle 1

Komponente	Gewichts-%
BUTAN	3,82
I-BUTAN	0,42
I-BUTEN	0,03
1-BUTEN	0,01
C-2-BUTEN	0,35
T-2-BUTEN	1,04
1.3-BUTADIEN	14,47
H ₂ O	0,42
TETRADECAN	0,00
CO ₂	1,58
N ₂	70,44
O ₂	7,43

In der Absorberkolonne strömt der Prozessgasstrom 1 im Gegenstrom zum von oben zugeführten Absorbensstrom 11 bestehend hauptsächlich aus mit Wasser gesättigtem Tetradecan. Dabei nimmt das Absorbens bevorzugt die C₄-Kohlenwasserstoffe und geringe Anteile der nicht kondensierbaren Gasen auf. Das Verhältnis zwischen der Masse des Absorbensstroms 11 und des Prozessgasstroms 1 liegt bei 2,9 zu 1. Der untere Teil der Kolonne wird als Strippkolonne genutzt, und dem beladenen Absorbensstrom wird von der untersten Stufe der Kolonne Stickstoff (Strom 2) mit einer Temperatur von 35°C entgegen geführt. Das Massenverhältnis zwischen Absorbensstrom und Stickstoffstrom 2 beträgt 98 zu 1. Durch dieses Strippen wird der Sauerstoff aus dem mit C₄-Komponenten beladenen Absorbensstrom entfernt und der Strom 5 tritt mit 46,6°C und der in Tabelle 2 gezeigten Zusammensetzung aus der Absorptionskolonne aus.

Tabelle 2

Komponente	Gewichts-%
BUTAN	1,24
I-BUTAN	0,13
I-BUTEN	0,01
1-BUTEN	0,00
C-2-BUTEN	0,11
T-2-BUTEN	0,34
1.3-BUTADIEN	4,66
H ₂ O	0,05
TETRADECAN	93,37
CO ₂	0,00
N ₂	0,08
O ₂	0,019 ppm

Die nicht kondensierbaren Gase verlassen die Absorptionskolonne hauptsächlich als Strom **4** über den Kopf der Kolonne mit einer Temperatur von 35°C und der in Tabelle 3 gezeigten Zusammensetzung.

Tabelle 3

Komponente	Gewichts-%
BUTAN	0,01
I-BUTAN	0,03
I-BUTEN	0,00
1-BUTEN	0,00
C-2-BUTEN	0,00
T-2-BUTEN	0,00
1.3-BUTADIEN	0,18
H ₂ O	0,36
TETRADECAN	0,00
CO ₂	1,89
N ₂	88,53
O ₂	9,00

Der Absorptionsmittelstrom **5** wird auf 50°C erhitzt und tritt als Strom **6** auf der 30. Stufe der 36 Glockenböden umfassenden Desorptionskolonne in diese ein. Die Desorptionskolonne wird mit einem Kopfdruk von 5,5 bar absolut betrieben und es werden in ihr die C₄-Kohlenwasserstoffe mit dem 156°C heißen Wasserdampfstrom **12** aus der Absorptionsmischung gestrippt. Das Gemisch aus Wasser und nicht mehr beladenem Absorptionsmittel verlässt den Sumpf der Desorptionskolonne als Strom **8** mit einer Temperatur von 155°C und besitzt die Zusammensetzung wie in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

Komponente	Gewichts-%
BUTAN	0,00
I-BUTAN	0,00
I-BUTEN	0,00
1-BUTEN	0,00
C-2-BUTEN	0,00
T-2-BUTEN	0,00
1.3-BUTADIEN	0,00
H ₂ O	10,74
TETRADECAN	89,26
CO ₂	0,00
N ₂	0,00
O ₂	0,00

Der Strom **8** wird anschließend auf 35°C abgekühlt, auf 10 bar absolut komprimiert und im Dekanter **10** in einen Tetradekan-reichen Strom **11** und einen wässrigen Strom **12** getrennt.

Am Kopf der Desorptionskolonne werden die C₄-Komponenten im Strom **13** bei einer Temperatur von 48°C und der in Tabelle 5 gezeigten Zusammensetzung abgezogen, anschließend auf 15°C abgekühlt und damit teilweise kondensiert.

Tabelle 5

Komponente	Gewichts-%
BUTAN	18,86
I-BUTAN	1,93
I-BUTEN	0,13
1-BUTEN	0,05
C-2-BUTEN	1,72
T-2-BUTEN	5,16
1.3-BUTADIEN	70,80
H ₂ O	0,67
TETRADECAN	0,00
CO ₂	0,04
N ₂	0,63
O ₂	0,00

Das Kondensat wird zum Teil in den Kopf der Desorptionskolonne zurückgeführt. Das Massenverhältnis zwischen den Strömen **14** und **15** ist hier 1 zu 1. Die Zusammensetzung des gasförmigen Stroms **15** und des flüssigen Stroms **16** sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6

Komponente	Strom 15 Gewichts-%	Strom 16 Gewichts-%
BUTAN	9,92	18,99
I-BUTAN	1,54	1,94
I-BUTEN	0,07	0,13
1-BUTEN	0,03	0,05
C-2-BUTEN	0,69	1,73
T-2-BUTEN	2,25	5,20
1.3-BUTADIEN	38,66	71,26
H ₂ O	0,15	0,68
TETRADECAN	0,00	0,00
CO ₂	2,36	0,01
N ₂	44,33	0,00
O ₂	10 ppm	0,00

Bei diesen Betriebsbedingungen wird eine Sauerstoffkonzentration von 10 ppm im Gasstrom hinter der C₄-Absorption/Desorption erreicht.

Beispiel 2:

Eine weitere Variante des erfindungsgemäßen Gedanken ist in Figur 1 dargestellt. Bezugnehmend auf Figur 1 darin bedeuten die Bezeichnungen:

- 1: Prozessgasstrom mit O₂, N₂, C₄, H₂O
- 2: Strippmedium, nichtkondensierbares Gas
- 5: mit C₄ beladene Absorptionslösung, kühl
- 4: Abgasstrom mit O₂, N₂
- 6: mit C₄ beladene Absorptionslösung, erwärmt
- 8: unbeladene Absorptionslösung mit H₂O
- 11: unbeladene Absorptionslösung
- 12: unbeladenes Wasser
- 13: C₄-Strom, gasförmig
- 14: C₄-Strom, flüssiger Rücklauf
- 16: kondensierter C₄-Strom zur Extraktivdestillation
- 15: gasförmiger C₄-Strom zur Extraktivdestillation, enthält noch Inertgase

Das den Kompressor verlassende Prozessgasgemisch tritt mit 41°C und der in Tabelle 7 gezeigten Zusammensetzung als Strom 1 auf der 10. realen Stufe der 40 reale Stu-

fen umfassenden Absorptionskolonne in diese ein. Der Kopfdruck der Kolonne beträgt 10 bar absolut und hat Glockenböden. Die Bestimmung der in den folgenden Tabellen angebenen Volumenanteile erfolgte gaschromatographisch. Die Kalibrierung erfolgt hierbei mittels eines externen Standards.

Tabelle 7

Komponente	Vol.-%
BUTAN	2,6
I-BUTAN	0,8
I-BUTEN	0,02
1-BUTEN	0,04
C-2-BUTEN	0,2
T-2-BUTEN	0,4
1.3-BUTADIEN	10,7
H ₂ O	0,06
Sauerstoff	5,4
Stickstoff	79,78

In der Absorberkolonne strömt der Prozessgasstrom im Gegenstrom zum von oben zugeführten Absorbensstrom 11, der hauptsächlich aus mit Wasser gesättigtem Mesitylen (1,3,4-trimethylbenzol) besteht. Dabei nimmt das Absorbens bevorzugt die C₄-Kohlenwasserstoffe auf und geringe Anteile der nicht kondensierbaren Gasen auf. Das Verhältnis zwischen der Masse des Absorbensstroms 11 und des Prozessgasstroms 1 liegt bei 2,9 zu 1. Der untere Teil der Kolonne wird als Strippkolonne genutzt und dem beladenen Absorbensstrom von der untersten Stufe der Kolonne Stickstoff (Strom 2) mit einer Temperatur von 35°C entgegen geführt. Das Massenverhältnis zwischen beladenem Absorbensstrom und Stickstoffstrom 2 beträgt 328 zu 1. Durch dieses Strippen wird der Sauerstoff aus dem mit C₄-Komponenten beladenen Absorbensstrom entfernt und der Strom 5 tritt mit 43°C aus der Absorptionskolonne aus.

Die nicht kondensierbaren Gase verlassen die Absorptionskolonne hauptsächlich als Strom 4 über den Kopf der Kolonne mit einer Temperatur von 35°C und der in Tabelle 8 gezeigten Zusammensetzung.

Tabelle 8

Komponente	Vol.-%
BUTAN	0,009
I-BUTAN	0,002
I-BUTEN	0,001
1-BUTEN	0,007
C-2-BUTEN	0,006
T-2-BUTEN	0,016

1.3-BUTADIEN	0,004
H ₂ O	0,84
Sauerstoff	5,79
Stickstoff	93,325

Der Absorptionsmittelstrom **5** wird auf 75°C erhitzt und tritt als Strom **6** auf der 30. Stufe der 36 Glockenböden umfassenden Desorptionskolonne in diese ein. Die Desorptionskolonne wird mit einem Kopfdruck von 5,5 bar absolut betrieben und es werden in ihr die C₄-Kohlenwasserstoffe mit dem 156°C heißen Wasserdampfstrom **12** aus der Absorptionsmischung gestrippt. Das Gemisch aus Wasser und nicht mehr beladenem Absorptionsmittel verlässt den Sumpf der Desorptionskolonne als Strom **8** mit einer Temperatur von 157°C und besitzt die Zusammensetzung wie in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9

Komponente	Gewichts-%
BUTAN	0,0
I-BUTAN	0,0
I-BUTEN	0,0
1-BUTEN	0,0
C-2-BUTEN	0,0
T-2-BUTEN	0,0
1.3-BUTADIEN	0,0
H ₂ O	8
Mesitylen	92
Sauerstoff	0,0
Stickstoff	0,0

Der Strom **8** wird anschließend auf 35°C abgekühlt, auf 10 bar absolut komprimiert und im Dekanter **10** in einen mesitylenreichen **11** und einen wässrigen Strom **12** getrennt.

Am Kopf der Desorptionskolonne werden die C₄-Komponenten im Strom **13** bei einer Temperatur von 45,8°C abgezogen und anschließend auf 13,8°C abgekühlt und damit teilweise kondensiert. Das Kondensat wird zum Teil in den Kopf der Desorptionskolonne zurückgeführt. Das Massenverhältnis zwischen den Strömen **14** und **16** ist hier 1 zu 1,05. Die Zusammensetzung des gasförmigen Stroms **15** und des flüssigen Stroms **16** sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10

Komponente	Strom 15	Strom 16
	Gewichts-%	Gewichts-%
BUTAN	7,4	17,7
I-BUTAN	2,6	4,6
I-BUTEN	0,01	0,03
1-BUTEN	0,1	0,29
C-2-BUTEN	0,6	1,7
T-2-BUTEN	1,1	3,1
1.3-BUTADIEN	28,7	72,28
H ₂ O	0,7	0,3
Mesitylen	0,0	0,0
Sauerstoff	0,16	0,0
Stickstoff	58,63	0,0

Der Summe der Sauerstoffkonzentration in den Strömen 15 und 16 betrug in diesem Versuch 231 ppm. Es wurde also erfindungsgemäß eine signifikante Sauerstoffentfernung erzielt. Eine weitere Senkung des Sauerstoffgehalts ist durch die Erhöhung des Stickstoffstroms 2 erzielbar.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Butadien aus n-Butenen mit den Schritten:

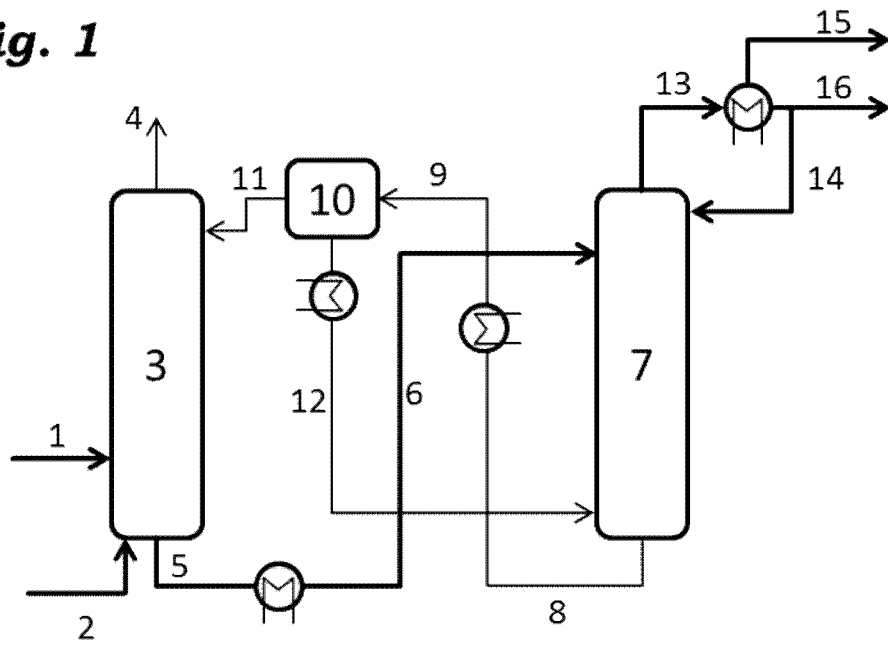
- A) Bereitstellung eines n-Butene enthaltenden Einsatzgasstroms a;
- B) Einspeisung des n-Butene enthaltenden Einsatzgasstromes a und eines sauerstoffhaltigen Gases in mindestens eine Dehydrierzone und oxidative Dehydrierung von n-Butenen zu Butadien, wobei ein Produktgasstrom b enthaltend Butadien, nicht umgesetzte n-Butene, Wasserdampf, Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase erhalten wird;
- C) Abkühlung und Kompression des Produktgasstroms b in mindestens einer Kompressionsstufe, wobei mindestens ein Kondensatstrom c1 enthaltend Wasser und ein Gasstrom c2 enthaltend Butadien, n-Butene, Wasserdampf, Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase erhalten wird;
- D) Abtrennung von nicht kondensierbaren und leicht siedenden Gasbestandteilen umfassend Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase als Gasstrom d2 aus dem Gasstrom c2 durch
- Da) Absorption der C₄-Kohlenwasserstoffe umfassend Butadien und n-Butene in einem hochsiedenden Absorptionsmittel, wobei ein mit C₄-Kohlenwasserstoffen beladener Absorptionsmittelstrom und der Gasstrom d2 erhalten werden,
- Db) Entfernung von Sauerstoff aus dem mit C₄-Kohlenwasserstoffen beladenen Absorptionsmittelstrom durch Strippung mit einem Inertgas, und
- Dc) Desorption der C₄-Kohlenwasserstoffe aus dem beladenen Absorptionsmittelstrom, wobei ein C₄-Produktgasstrom d1 erhalten wird, der weniger als 100 ppm Sauerstoff umfasst,
- E) Auftrennung des C₄-Produktstroms d1 durch Extraktivdestillation mit einem für Butadien selektiven Lösungsmittel in einen Butadien und das selektive Lösungsmittel enthaltenden Stoffstrom e1 und einen n-Butene enthaltenden Stoffstrom e2;

- F) Destillation des Butadien und das selektive Lösungsmittel enthaltenden Stoffstroms e1 in einen im Wesentlichen aus dem selektiven Lösungsmittel bestehenden Stoffstrom f1 und einen Butadien enthaltenden Stoffstrom f2.

5

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Schritt Db) ein Inertgas als Strippgas eingesetzt wird.

- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der in Schritt Dc) enthaltene C₄-Produktgasstrom weniger als 20 ppm Sauerstoff umfasst.

Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/050668

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C5/48 C07C7/00 C07C7/08 C07C7/11 C07C7/05
C07C11/167

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 943 185 A (TSCHOPP LLOYD D) 9 March 1976 (1976-03-09) column 6, line 39 - column 7, line 39 figure 1 column 7, line 49 column 8, line 41 -----	1-3
A	WO 2006/061202 A1 (BASF AG [DE]; CRONE SVEN [DE]; KLANNER CATHARINA [DE]; SCHINDLER GOETZ) 15 June 2006 (2006-06-15) page 14 -----	1-3
A	WO 2005/063658 A1 (BASF AG [DE]; JOHANN THORSTEN [DE]; SCHINDLER GOETZ-PETER [DE]; BRODHA) 14 July 2005 (2005-07-14) cited in the application page 14, line 23 - line 32 page 13, line 34 - page 14, paragraph 1 ----- -/--	1-3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 April 2014

Date of mailing of the international search report

15/05/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Österle, Carmen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/050668

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/163053 A2 (UOP LLC [US]; SOHN STEPHEN W [US]; LANKTON STEVEN P [US]; DA SILVA FER) 29 December 2011 (2011-12-29) claims -----	1-3
A	US 2012/130137 A1 (ORITA SOUICHI [JP] ET AL) 24 May 2012 (2012-05-24) paragraphs [0016], [0140], [0158] -----	1-3
A	US 3 536 775 A (HUTSON THOMAS JR ET AL) 27 October 1970 (1970-10-27) column 4, line 37 - line 46 -----	1-3
A	D. S. ALEXANDER: "Explosions in Butadiene Systems", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY, vol. 51, no. 6, 1 June 1959 (1959-06-01), pages 733-738, XP055112567, ISSN: 0019-7866, DOI: 10.1021/ie50594a026 cited in the application the whole document -----	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/050668

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3943185	A	09-03-1976	NONE	

WO 2006061202	A1	15-06-2006	AT 499336 T	15-03-2011
			BR PI0518872 A2	16-12-2008
			CN 101076506 A	21-11-2007
			DE 102004059356 A1	14-06-2006
			EA 200701049 A1	28-04-2008
			EP 1828080 A1	05-09-2007
			KR 20070085920 A	27-08-2007
			MY 140931 A	12-02-2010
			US 2008097133 A1	24-04-2008
			WO 2006061202 A1	15-06-2006

WO 2005063658	A1	14-07-2005	AT 466826 T	15-05-2010
			BR PI0418215 A	27-04-2007
			CN 1902148 A	24-01-2007
			DE 10361824 A1	28-07-2005
			EA 200601233 A1	27-02-2007
			EP 1708978 A1	11-10-2006
			ES 2344414 T3	26-08-2010
			KR 20070011280 A	24-01-2007
			MY 140092 A	30-11-2009
			TW I328000 B	01-08-2010
			US 2007167661 A1	19-07-2007
			WO 2005063658 A1	14-07-2005

WO 2011163053	A2	29-12-2011	US 2011319698 A1	29-12-2011
			WO 2011163053 A2	29-12-2011

US 2012130137	A1	24-05-2012	CA 2763317 A1	02-12-2010
			JP 2011006395 A	13-01-2011
			KR 20120026049 A	16-03-2012
			TW 201100372 A	01-01-2011
			US 2012130137 A1	24-05-2012
			WO 2010137595 A1	02-12-2010

US 3536775	A	27-10-1970	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/050668

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07C5/48 C07C7/00 C07C7/08 C07C7/11 C07C7/05
C07C11/167

ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherhierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07C

Recherhierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherhierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EP0-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 943 185 A (TSCHOPP LLOYD D) 9. März 1976 (1976-03-09) Spalte 6, Zeile 39 - Spalte 7, Zeile 39 Abbildung 1 Spalte 7, Zeile 49 Spalte 8, Zeile 41	1-3
A	----- WO 2006/061202 A1 (BASF AG [DE]; CRONE SVEN [DE]; KLANNER CATHARINA [DE]; SCHINDLER GOETZ) 15. Juni 2006 (2006-06-15) Seite 14 ----- -/--	1-3



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. April 2014

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/05/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Österle, Carmen

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2005/063658 A1 (BASF AG [DE]; JOHANN THORSTEN [DE]; SCHINDLER GOETZ-PETER [DE]; BRODHA) 14. Juli 2005 (2005-07-14) in der Anmeldung erwähnt Seite 14, Zeile 23 - Zeile 32 Seite 13, Zeile 34 - Seite 14, Absatz 1 -----	1-3
A	WO 2011/163053 A2 (UOP LLC [US]; SOHN STEPHEN W [US]; LANKTON STEVEN P [US]; DA SILVA FER) 29. Dezember 2011 (2011-12-29) Ansprüche -----	1-3
A	US 2012/130137 A1 (ORITA SOUICHI [JP] ET AL) 24. Mai 2012 (2012-05-24) Absätze [0016], [0140], [0158] -----	1-3
A	US 3 536 775 A (HUTSON THOMAS JR ET AL) 27. Oktober 1970 (1970-10-27) Spalte 4, Zeile 37 - Zeile 46 -----	1-3
A	D. S. ALEXANDER: "Explosions in Butadiene Systems", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY, Bd. 51, Nr. 6, 1. Juni 1959 (1959-06-01), Seiten 733-738, XP055112567, ISSN: 0019-7866, DOI: 10.1021/ie50594a026 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/050668

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3943185	A	09-03-1976	KEINE
WO 2006061202	A1	15-06-2006	AT 499336 T 15-03-2011 BR PI0518872 A2 16-12-2008 CN 101076506 A 21-11-2007 DE 102004059356 A1 14-06-2006 EA 200701049 A1 28-04-2008 EP 1828080 A1 05-09-2007 KR 20070085920 A 27-08-2007 MY 140931 A 12-02-2010 US 2008097133 A1 24-04-2008 WO 2006061202 A1 15-06-2006
WO 2005063658	A1	14-07-2005	AT 466826 T 15-05-2010 BR PI0418215 A 27-04-2007 CN 1902148 A 24-01-2007 DE 10361824 A1 28-07-2005 EA 200601233 A1 27-02-2007 EP 1708978 A1 11-10-2006 ES 2344414 T3 26-08-2010 KR 20070011280 A 24-01-2007 MY 140092 A 30-11-2009 TW I328000 B 01-08-2010 US 2007167661 A1 19-07-2007 WO 2005063658 A1 14-07-2005
WO 2011163053	A2	29-12-2011	US 2011319698 A1 29-12-2011 WO 2011163053 A2 29-12-2011
US 2012130137	A1	24-05-2012	CA 2763317 A1 02-12-2010 JP 2011006395 A 13-01-2011 KR 20120026049 A 16-03-2012 TW 201100372 A 01-01-2011 US 2012130137 A1 24-05-2012 WO 2010137595 A1 02-12-2010
US 3536775	A	27-10-1970	KEINE